

МОДИФИКАЦИЯ СТРУКТУРЫ И ФЛОТАЦИОННЫХ СВОЙСТВ ГЕОМАТЕРИАЛОВ С ПОМОЩЬЮ ВЫСОКОВОЛЬТНЫХ НАНОСЕКУНДНЫХ ИМПУЛЬСОВ

И.Ж. Бунин, М.В. Рязанцева, Н.Е. Анашкина, И.А. Хабарова
ФГБУН Институт проблем комплексного освоения недр РАН,
Крюковский туп., 4, ИПКОН РАН, Москва, 111020, Россия, bunin_i@mail.ru

Методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) и инфракрасной фурье-спектроскопии (ИКФС) изучено изменение состава поверхностных слоев и химического состояния атомов на поверхности галенита и кальцита в результате воздействия высоковольтных наносекундных электромагнитных импульсов (МЭМИ). По данным РФЭС структурные фазовые преобразования поверхностного слоя галенита в результате импульсной обработки, в основном, связаны с изменением химического состояния атомов серы, что обуславливает изменение электрохимических и флотационных свойств полупроводникового сульфидного минерала: рост электродного потенциала создает благоприятные условия для адсорбции анионного собирателя (БКС) и способствует повышению флотационной активности галенита. Одновременно с этим выход кальцита в пенный продукт флотации в присутствии БКС оставался практически неизменным, не зависящим от воздействия МЭМИ, и составлял в среднем 10%.

Введение

В последние годы в России (ИПКОН РАН, ИГД СО РАН, ЦНИГРИ, МГИ НИТУ МИСиС) и в мире активно развивается новое приоритетное научное направление, связанное с получением новых знаний о физических, электрохимических, физико-химических и технологических свойствах полупроводниковых рудных минералов и нерудных минералов-диэлектриков, разработкой высокоэффективных энергетических методов повышения контрастности свойств разделяемых минеральных компонентов, селективной дезинтеграции и вскрытия упорных руд [1-10].

В практике переработки и флотационного обогащения сульфидных полиметаллических руд важным является понимание механизмов окисления поверхности разделяемых сульфидов, особенностей строения и свойств окисленных фрагментов поверхности. В [4-10] методами ИК-фурье-, РФЭ- и УФ-спектроскопии исследовали эффект влияния мощных (высоковольтных) наносекундных электромагнитных импульсов (МЭМИ [1-3, 11]) на фазовый состав поверхности пирита, арсенопирита, пирротина, пентландита халькопирита и сфалерита.

Крупнокристаллический сульфид свинца (галенит, PbS) как основной природный минерал, содержащий свинец, является узкозонным полупроводником с шириной запрещенной зоны $\sim 0.37-0.4$ эВ [12] и кубической структурой типа В1. Процесс окисления поверхности галенита изменяет его полупроводниковые и сорбционные свойства, механизм окисления сульфида в воздушной (и тем более в водной) среде сложен из-за хемосорбции молекул воды и углекислого газа [13].

Целью настоящей работы является экспериментальное обоснование перспектив применения импульсных энергетических воздействий (МЭМИ) в технологических процессах переработки сульфидных полиметаллических руд для повышения эффективности флотационного разделения полупроводниковых рудных минералов (например, галенита) и минералов руд неметаллических полезных ископаемых (кальцита, флюорита и др.).

Образцы и методика эксперимента

Для определения валовых содержаний элементов в минеральных пробах галенита и кальцита использовали метод атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой (прибор Varian Vista CCD Simultaneous ICP-AES). В таблице приведены данные об элементном составе и содержании примесей (без минорных примесей) в пробах галенита и кальцита.

Таблица. Химический состав проб галенита и кальцита

Образец	Pb	Zn	S	Fe	Ca	F	Si
	мас. %						
PbS	56.7	8.8	15.6	1.4	0.1	-	-
CaCO ₃	-	-	-	0.1	40.7	0.9	0.1

Обработку порошковых минеральных проб (размер минеральных частиц $-100 + 63$ мкм) и полированных аншлифов размером $10 \times 10 \times 5$ мм высоковольтными наносекундными импульсами (τ (фронта импульса) $\sim 1-5$ нс, τ (длит. имп.) ~ 50 нс, U (ампл. имп.) ~ 20 кВ, $E \sim 10^7$ В/м, частота повторения импульсов 100 Гц, энергия в импульсе ~ 0.1 Дж, диапазон изменения времени обработки $t_{обр} - 5-50$ с, т.е. число МЭМИ $N_{имп} \sim (0.5-5) \cdot 10^3$ проводили в условиях, исключающих (минимизирующих) влияние межэлектродного искрового пробоя в минеральных образцах [2, 3].

Для анализа фазового состава поверхности минеральных частиц использовали методы рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС, спектрометр Kratos Axis Ultra DLD с монохроматическим источником рентгеновского излучения AlK _{α}) и ИК-фурье-спектроскопии диффузного отражения (ИКФС, спектрометр IRAffinity-1, Shimadzu). Подробное описание методик РФЭС-исследований поверхности сульфидных минералов приводится в [8, 9].

Изменения структурно-химических свойств поверхности минералов, вызванные электромагнитной импульсной обработкой, изучали методами аналитической электронной микроскопии (РЭМ-PCMA, растровый электронный микроскоп LEO 1420VP с энергодисперсионным микроанализатором Oxford INCA Energy).

Микротвердость кальцита в исходном состоянии и после обработки минеральных аншлифов

наносекундными МЭМИ определяли по методу Виккерса (HV, МПа) согласно ГОСТ-2999-75 (ISO 6507-1: 2005) на микротвердометре ПМТ-3М, оснащённом фотоэлектрическим окулярным микрометром ФОМ-2. Значение микротвердости по методу Виккерса вычисляли по формуле: $HV = (0.189 P / d^2) \cdot 10^6$, где P – нормальная нагрузка, приложенная к алмазному наконечнику (Н), d – среднее арифметическое значение длин обеих диагоналей отпечатка (мкм).

Результаты и их обсуждение

Для детального анализа химического (валентного) состояния атомов свинца, серы, кислорода и углерода в составе поверхностного слоя галенита были исследованы спектры электронных уровней Pb4f, S2p, O1s и C1s.

Анализ данных РФЭС показал, что структурно-фазовые преобразования поверхностного слоя галенита в результате обработки МЭМИ в основном связаны с изменением химического состояния атомов серы. В результате импульсной обработки образцов в течение первых 5-10 с ($t_{обр} \leq 10$ с) на поверхности минеральных частиц наблюдалось образование метастабильной фазы тиосульфата свинца (PbS_2O_3), которая с увеличением продолжительности импульсного воздействия до 30 с восстанавливалась до исходного сульфидного состояния; затем (при $t_{обр} \geq 30$ с) происходило окисление поверхности минерала. Изменение химического состояния атомов серы сопровождалось дегидратацией поверхности галенита при $t_{обр} \leq 10$ с.

По данным РФЭС положение и форма рассматриваемых полос спектра Pb4f-уровня свинца в результате импульсной обработки существенно не изменились, что свидетельствует о стабильности химического состояния атомов свинца в составе поверхностного слоя галенита по отношению воздействию наносекундных импульсов высокого напряжения.

Сравнительный анализ интегральных характеристик ИКФ-спектров образцов до и после обработки МЭМИ показал, что в диапазоне изменения дозы электромагнитного импульсного излучения от 10^3 до $1.5 \cdot 10^4$ импульсов следствием энергетического воздействия является изменение содержания в поверхностном слое галенита серосодержащих соединений свинца с кислородом $\Sigma PbSO_4 + PbS_2O_3$. Это подтверждает факт незначительного (в 1.1–1.2 раза) изменения интегральной интенсивности полосы, лежащей в спектральном интервале 1000–1400 cm^{-1} . Вместе с тем результаты вычисления площади, отвечающей полосе поглощения деформационных колебаний связи Н–О–Н, указывают на изменение гидратированности поверхности частиц галенита после импульсной обработки.

Методом потенциометрического титрования установлено, что электродный потенциал галенита в результате энергетической обработки увеличивался в области положительных значений в среднем на 15 мВ при pH 6–11. При увеличении дозы электроимпульсного воздействия до $5 \cdot 10^3$

импульсов максимум $\Delta\varphi$ составил 22 мВ при pH 6.

Сравнительный анализ профилей дифференциальных ИК-спектров галенита после взаимодействия с раствором флотационного реагента-собирающего (бутилового ксантогената калия – БКс) позволил установить эффект увеличения сорбционной активности поверхности минеральных частиц тех проб, которые были подвергнуты более продолжительной ($t_{обр} \geq 50$ с) электромагнитной импульсной обработке. Анализ профилей спектральных кривых образцов, обработанных МЭМИ в течение 50, 100 и 150 с, показал наличие дублета ~ 1000 – 1107 cm^{-1} , отвечающего колебаниям связи C=S собирателя, и увеличение интенсивностей полос 1269 cm^{-1} и ~ 1400 cm^{-1} , относящихся к колебаниям углеводородного скелета молекулы ксантогената.

В результате экспериментов по сравнительной оценке эффективности влияния импульсных энергетических воздействий на флотационную активность полупроводниковых рудных минералов (галенита) и породообразующих минералов-диэлектриков (кальцита) показано увеличение флотуемости галенита (pH 9.5, БКс 30 г/т) в результате предварительной импульсной обработки минеральных проб с 83% (без воздействия МЭМИ) до 93% (максимум извлечения достигался после импульсной обработки сульфидного минерала в течение 100 с).

Анализ данных РФЭС показал, что воздействие высоковольтных наносекундных импульсов в диапазоне изменения дозы излучения (N импульсов) от 10^3 ($t_{обр} \sim 10$ с) до $3 \cdot 10^4$ (5 мин) не оказывало существенного влияния на фазовый состав поверхности частиц кальцита. Данный факт обуславливает стабильное флотационное поведение кальцита: выход кальцита в пенный продукт флотации в присутствии БКс оставался практически неизменным, не зависящим от воздействия МЭМИ, и составлял в среднем 9.7%.

Методом зонда Кельвина (АСМ, ИНТЕГРА Прима, NT-MDT) установлен эффект уменьшения поверхностного потенциала кальцита в результате импульсных энергетических воздействий.

Для кальцита (твёрдость по Моосу 3) максимальное относительное изменение микротвёрдости – снижение на 66% (с 790 МПа до 265 МПа) наблюдалось в результате воздействия МЭМИ в течение 100 и 150 с. Причем, существенное уменьшение микротвёрдости (на 45%) образцов кальцита происходило при электроимпульсной обработке течение первых 10-30 с, что свидетельствует об эффективности кратковременных импульсных энергетических воздействий. В области вдавливания алмазной пирамидки в поверхность аншлифов наблюдали образование веерообразных микротрещин дислокационного происхождения, что обусловлено изменением микротвёрдости минерала по различным кристаллографическим направлениям.

Основным механизмом диссипации энергии электрического поля высокой напряжённости являлся стадийный процесс селективной дезинтеграции минерала (по данным РЭМ): раскрытие

(разрыхление) межкристаллитных границ, образование и распространение трещин вдоль поверхностей спайности кристалла, а при увеличении продолжительности импульсной обработки до $t_{обр} \geq 50$ с — образование микрокристаллических фрагментов в виде микровыколов.

Заключение

Методами РФЭС и ИКФС диффузного отражения показано, что структурные фазовые преобразования поверхностного слоя галенита (~5 нм) в результате воздействия высоковольтных наносекундных импульсов связаны в основном с изменением химического состояния атомов серы, обуславливающим формирование метастабильного тиосульфата свинца на начальной стадии импульсного воздействия ($t_{обр} \sim 10$ с), восстановление тиосульфата продуктами радиолитического распада воды до исходного состояния при увеличении времени обработки до 30 с и его окисление на поздних стадиях воздействия ($t_{обр} \geq 50$ с).

Выявлена тенденция изменения концентрации молекул воды на поверхности сульфидных минералов в зависимости от продолжительности электромагнитной импульсной обработки — снижение гидратированности поверхностного слоя галенита в результате воздействия МЭМИ в течение первых 10 с, существенный рост концентрации молекул воды в поверхностном слое минерала с увеличением продолжительности импульсной обработки до 30 с и последующей дегидратации поверхности при $t_{обр} > 50$ с.

Структурно-химические и фазовые преобразования поверхности галенита обуславливают изменение электрохимических, сорбционных и флотационных свойств сульфидного минерала. Рост электродного потенциала создает благоприятные условия для адсорбции анионного собирателя и, как следствие, приводит к повышению флотационной активности галенита (увеличение выходы минерала в пенный продукт флотации составило 10–15%). Для мономинеральной флотации галенита и кальцита установлены оптимальный режим предварительной электромагнитной импульсной обработки и условия флотации минералов ($t_{обр} > 10$ с, pH 9.5, БКс 30 г/т), при которых увеличение флотиремости галенита с 83% до 93% (до и после обработки

МЭМИ соответственно) сопровождается стабильным выходом кальцита в пенный продукт (9.7%).

Данный факт свидетельствует о принципиальной возможности использования импульсных энергетических воздействий для решения проблемы разделения полупроводниковых рудных минералов и породообразующих минералов-диэлектриков.

Работа выполнена при поддержке гранта Президента РФ «Научная школа акад. В.А.Чантурия» НШ-748.2014.5 и гранта РФФИ № 15-35-20598 мол_а_вед.

Список литературы

1. Чантурия В.А., Трубецкой К.Н., Викторов С.Д., Бунин И.Ж. Наночастицы в процессах разрушения и вскрытия геоматериалов. М: ИПКОН РАН, 2006. 216 с.
2. Чантурия В.А., Гуляев Ю.В. и др. // Доклады АН. 1999. Т.366. № 5. С. 680-683.
3. Бунин И.Ж., Бунина Н.С., Вдовин В.А. и др. // Известия РАН. Сер. Физическая. 2001. Т.65. № 12. С. 1788-1792.
4. Чантурия В.А. и др. // Физико-технические проблемы разработки полезных ископаемых (ФТПРПИ). 2008. № 5. С. 105-118.
5. Чантурия В.А. и др. // Физико-технические проблемы разработки полезных ископаемых (ФТПРПИ). 2011. № 4. С. 108-116.
6. Бунин И.Ж., Ковалев А.Т., Копорулина Е.В., Хабарова И.А. // Взаимод. излучений с твердым телом: Материалы IX Международной конференции. Мн., 2011. С. 198-200.
7. Чантурия В.А., Бунин И.Ж., Ковалев А.Т., Копорулина Е.В. // Известия РАН. Сер. Физическая. 2012. Т.76. № 7. С. 846-850.
8. Чантурия В.А. и др. // Физико-технические проблемы разработки полезных ископаемых (ФТПРПИ). — 2012. — 4. — С.155-164.
9. Чантурия В.А. и др. // Физико-технические проблемы разработки полезных ископаемых (ФТПРПИ). 2013. № 3. С. 157-168.
10. Бунин И.Ж., Рязанцева М.В., Хабарова И.А. // Взаимод. излучений с твердым телом: Материалы X Международной конференции. Мн., 2013. С. 166-168.
11. Черепенин В.А. // УФН. 2006. Т.176. № 10. С.1124.
12. Шуй Р.Т. Полупроводниковые рудные минералы. Л: Недра, 1979. 288 с.
13. Зюбин А.С., Зюбина Т.С., Яшина Л.В., Штанов В.И. // Журн. неорганической химии. 2009. Т.54. № 5. С. 786-792.

MODIFICATION OF THE STRUCTURE AND FLOTATION PROPERTIES OF GEOMATERIALS USING HIGH VOLTAGE NANOSECOND PULSES

Igor Zh. Bunin, Maria V. Ryazantseva, Nataliya E. Anashkina, Irina A. Khabarova

Research Institute of Comprehensive Exploitation of Mineral Resources RAS;
Russian Academy of Sciences, 4 Kryukovskiy Tupik, IPKON RAS; Moscow, 111020, Russia

X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) and Fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR) are used to study the change of the surface layers and chemical state of atoms on galena and calcite surface after treatment by high-voltage nanosecond electromagnetic pulses. By XPS the induced structural changes of galena surface layer are associated with alteration of chemical state of sulfur atoms, which conditions the change of electrochemical and flotation properties of the semiconductor sulfide mineral: growth of electrode potential creates favorable conditions for adsorption of anion collector and promotes increased floatability of galena. At the same time, we found experimentally that pulsed treatment did not cause significant changes in the phase composition, chemical state of the surface atoms and flotation (xanthate) activity of calcite.